

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-304344

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| G 0 1 N 27/64 | | | G 0 1 N 27/64 | B |
| 27/62 | | | 27/62 | G |
| | | | | V |
| H 0 1 J 49/04 | | | H 0 1 J 49/04 | |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-125137

(22) 出願日 平成8年(1996)5月20日

(71) 出願人 000236436

浜松ホトニクス株式会社

静岡県浜松市市野町1126番地の1

(72) 発明者 柳沢 雄太郎

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内

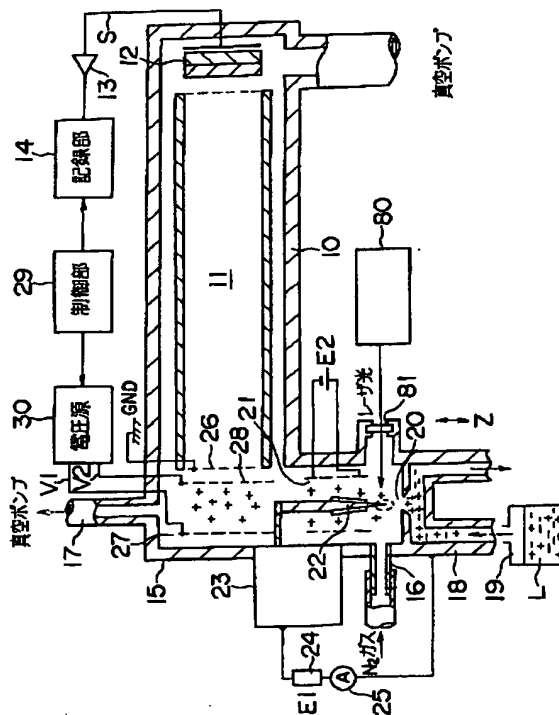
(74) 代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

(54) 【発明の名称】 イオン化分析装置

(57) 【要約】

【課題】質量分析等に供するイオンの発生効率を向上させる分析装置を提供する。

【解決手段】イオン化室15内には、z方向に進退移動可能な針22が内蔵され、試料を含む電解質溶液Lを供給管18でイオン化室15内に供給する。供給管18には、イオン化室15内に貫通する孔20が穿設されている。供給管18と針22の間に所定の電圧を印加した状態で針22の先端を孔20に挿入して、電解質溶液に接触させ、電解質溶液内のイオンを電気泳動によって針22の先端に付着させる。針22を引き上げた後に針22の先端部にレーザ光を照射することによって、針22の先端に付着しているイオンをイオン化室15内へ放出させる。これにより、イオンを濃縮してソフトイオン化することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質溶液内に含まれる試料のイオンをイオン化室内の気中または真空中に放出するイオン化分析装置であって、

前記イオン化室内に設けられた針と、

前記電解質溶液中のイオンを含む液滴または前記電解質溶液中のイオンを前記針に付着させる付着手段と、

前記付着液滴、前記付着イオンまたは前記針の少なくとも一つにレーザー光を照射することにより、前記付着液滴中のイオンまたは前記付着イオンを前記イオン化室内に放出させる放出手段と、を具備することを特徴とするイオン化分析装置。

【請求項 2】 前記付着手段は、

前記電解質溶液を前記イオン室内に供給し、前記針を移動させることによりその先端を一時的に前記電解質溶液に接触させる移動手段と、

前記電解質溶液内での前記イオンの電荷極性に対応して前記針に所定極性の電圧を印加する手段と、を有することを特徴とした請求項 1 に記載のイオン化分析装置。

【請求項 3】 前記針は、前記イオン化室内に固定され、

前記付着手段は、

前記電解質溶液を前記針の近傍まで供給する供給管と、前記供給管を振動させて前記電解質溶液の表面を移動させることにより、前記電解質溶液を前記針の先端に付着させる振動手段と、

前記電解質溶液内の前記イオンの電荷極性に対応して前記供給管と前記針間に所定極性の電圧を印加する手段と、を具備することを特徴とする請求項 1 に記載のイオン化分析装置。

【請求項 4】 前記付着手段は、

前記電解質溶液を前記イオン化室へ供給する供給管を有し、

前記針は、所定方向へ移動するとその先端部が前記イオン化室内へ突き出すように、前記供給管内に対して進退移動可能に設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン化分析装置。

【請求項 5】 前記移動手段は、

前記針を振動させることによりその先端を一時的に前記電解質溶液に接触させることを特徴とする請求項 2 に記載のイオン化分析装置。

【請求項 6】 前記振動手段は、超音波振動子であることを特徴とする請求項 3 に記載のイオン化分析装置。

【請求項 7】 前記針は、その表面の少なくとも一部が誘電物、絶縁物、電解質溶液を弾く物質または電解質溶液を吸着する物質で被覆されていることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン化分析装置。

【請求項 8】 前記針は、絶縁体層をはさんだ外層導電体と内部導電体からなる層構造を前記針の先端部に有し、さらに前記針の先端の前記絶縁層は、露出している

ことを特徴とする請求項 1 に記載のイオン化分析装置。

【請求項 9】 前記針は、少なくともその先端部が光ファイバで形成され、

前記レーザー光は、前記光ファイバの根元から入射して、前記針内部を通して前記針先端部へ導かれ、その先端部の前記付着液滴または前記付着イオンに照射されることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン化分析装置。

【請求項 10】 前記イオン化室は、イオン分析部容器と一体に連結された容器として形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン化分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生体高分子、タンパク質、糖鎖、DNA またはドラッグ等の難揮発性高分子を分解することなくイオン化（所謂ソフトイオン化）させ、その高分子の質量分析等を行うためのイオン化分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、これらの難揮発性高分子を試料として質量分析等を行うイオン化分析装置では、これらの試料のソフトイオン化を行うためにレーザー脱離法、エレクトロスプレー法等の技術が用いられている。

【0003】まず、レーザー脱離法を用いた従来のイオン化分析装置を図 28 に基づいて説明する。レーザー脱離法で使用するイオン源は、試料と照射されたレーザーを吸収し試料の分解を防止する働きがあるマトリックスとを混合して、これを基板 9 上に塗布し大気中で乾燥して作成する。この基板 9 をイオン分析装置に取り付け、イオン分析装置を真空ポンプ（図示せず）を用いて真空排気する。所定の真空度に達した後に、レーザー装置 7 により発生したレーザー光をミラー 7 2 およびレーザー光導入窓 7 1 を通してイオン源 8 に照射すると、マトリックスおよび試料のイオンが蒸発する。イオン導入部 4 を介してこれらのイオンを質量分析計 5 に導入し、イオン検出器 6 で検出することにより質量スペクトルが得られる。この方法では、試料である難揮発性高分子のみにレーザーを照射するとその高分子が分解するので、試料のソフトイオン化が実現できないという課題を解決している。

【0004】次に、エレクトロスプレー法を用いたイオン化分析装置について、図 29 を用いて説明する。イオン解離している試料を含む電解質溶液 L を内径が約 100 ミクロンメートル以下のキャピラリー 1 に供給する。このキャピラリー 1 に印加されている高電圧で生じる電場により、その電解質溶液 L の先端部 2 は針状になり、したがって、この先端部 2 から電解質溶液 L が噴霧化されて、直径約 1 ミクロンメートル程度のイオン液滴 3 になって大気中 R に放出される。この大気中 R は、所定の供給ポートから N₂ ガスを供給しつつ真空ポンプ（図示せず）により差動排気されている。図 30 に示すように、放出されたこのイオン液滴 3 は分裂したりまたはその溶

媒が蒸発したりして、次第にその体積が減少し、その表面積も小さくなる。イオン液滴3の表面積が小さくなると、試料のイオンまたは溶媒のイオンが液滴の表面に移動する。液滴の体積がさらに小さくなりその半径が所定の臨界値（約10 nm）に達すると、液滴内のイオン間に働くクーロン反発力により液滴からイオンが放出（所謂イオン蒸発）される。このイオンをイオン化分析装置のイオン導入部4を介して質量分析計5に導入して、イオン検出器6で検出することにより、質量スペクトルを得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、レーザ脱離法を用いた方法にあっては、マトリックスの量が試料に対して10⁴倍と多量になり、この全てが蒸発するので、試料のイオンが質量分析計に導入される効率は10⁻⁶~10⁻¹⁰と極めて低いという問題がある。また、イオン源を作成するとき、マトリックスと試料を混合したものを1回~数回ずつ基板に塗布し、大気中で乾燥させて、その基板をイオン分析装置に取り付けて、イオン分析装置を真空排気するので、測定まで多くの時間を必要としていた。

【0006】エレクトロスプレー法を用いた方法にあっては、溶媒に対する試料の濃度を高くすると、イオン液滴の体積が減少しその半径が上記臨界値に達するまで縮小しないため、イオン蒸発を生じないという問題点がある。また、水などの非有機系の溶媒を用いる場合には、霧状のイオン液滴3がキャピラリ1の先端から十分に放出されないという問題がある。このような噴霧化が十分にされないという事態を解消するために、大気中の電場強度を上げ、噴霧化のためのエネルギーをさらに供給するという方法がある。しかし、電場強度を上げると放電が生じやすいという問題がある。さらに、このエレクトロスプレー法によっても、試料だけではなく溶媒も全部蒸発させ、この溶媒を差動排気によって排気するので、試料のイオンの質量分析装置への導入効率は、10⁻⁶~10⁻¹⁰と極めて低いという問題がある。

【0007】FD (field desorption) 法は、針上に試料を載せて乾燥させ、この試料を真空雰囲気中に挿入して数kVの電圧を印加してこれによる電場によりイオンを蒸発させる方法である。しかし、この方法は、試料を乾燥させる等に1日程度の時間を要するので実用的な方法ではない。

【0008】また、FD法の煩雑な作業を省くために、液体クロマトグラフ流出液をノズルに向けて噴出させ、試料を載せた針に高電圧を印加することによって、試料をイオン化させる提案（特開昭3-285245号公報）もなされている。しかし、この方法も、試料のイオン化の効率が低いとはいえず、また、異常放電を招来したり、媒質自体がイオン化してしまうのでバックグラウンドの原因となる等の問題がある。

【0009】したがって、本発明の目的は、イオンの発生が短時間で可能であるため測定時間の短縮でき、またイオンの測定を高感度に行うことができ、さらにイオンの質量分析計への導入効率が高くできるイオン分析装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的を解決するために本発明は次のような構成とした。

【0011】本発明においては、電解質溶液内に含まれる試料のイオンをイオン化室内の気中または真空中に放出するイオン化分析装置であって、イオン化室内に設けられた針と、電解質溶液中のイオンを含む液滴または電解質溶液中のイオンを針に付着させる付着手段と、付着液滴、付着イオンまたは針の少なくとも一つにレーザ光を照射することにより、付着液滴中のイオンまたは付着イオンをイオン化室内に放出させる放出手段とを具備する構成とした。

【0012】このようにイオン化室内に針を設け、この針に電解質溶液中のイオンを含む液滴または電解質溶液中のイオンを付着させるようにしたので、イオンの取り出しが容易できる。また、この付着液滴、付着イオンまたは針の少なくとも一つにレーザ光を照射するようにしたので、イオン放出に要する時間を短縮することができる。

【0013】また、本発明においては、付着手段は、電解質溶液をイオン室内に供給し、針を移動させることによりその先端を一時的に電解質溶液に接触させる移動手段と、電解質溶液内でのイオンの電荷極性に対応して針に所定極性の電圧を印加する手段とを有する構成としてもよい。

【0014】このように付着手段として、電解質溶液をイオン室内に供給し、針を移動させることによりその先端を一時的に電解質溶液に接触させる移動手段と、電解質溶液内でのイオンの電荷極性に対応して針に所定極性の電圧を印加する手段とを有する構成としたので、電解質溶液内の所定の電荷極性のイオンを含んだ液滴または所定の電荷極性のイオンを選択的に針の先端に付着させることができるようになり、高感度のイオン分析ができる。

【0015】また、本発明においては、針は、イオン化室内に固定され、付着手段は、電解質溶液を針の近傍まで供給する供給管と、供給管を振動させて電解質溶液の表面を移動させることにより、電解質溶液を針の先端に付着させる振動手段と、電解質溶液内のイオンの電荷極性に対応して供給管と針間に所定極性の電圧を印加する手段とを具備する構成としてもよい。

【0016】このように針をイオン化室内に固定し、付着手段として電解質溶液を針の近傍まで供給する供給管と、供給管を振動させて電解質溶液の表面を移動させることにより、電解質溶液を針の先端に付着させる振動手

段と、電解質溶液内の前記イオンの電荷極性に対応して供給管と針間に所定極性の電圧を印加する手段を具備する構成としたので、針を移動させる必要がなく装置の簡素化を図ることができる。

【0017】また、本発明においては、付着手段は、電解質溶液をイオン化室へ供給する供給管を有し、針は、所定方向へ移動するとその先端部がイオン化室内へ突き出すように、供給管内に対して進退移動可能に設けられている構成としてもよい。

【0018】このようにイオン化室内に針を設け、この針に電解質溶液中のイオンを含む液滴または電解質溶液中のイオンを付着させ、この付着液滴、付着イオンまたは針の少なくとも一つにレーザー光を照射するようにしたので、操作が簡素である。

【0019】また、本発明においては、移動手段は、針を振動させることによりその先端を一時的に電解質溶液に接触させる構成としてもよい。

【0020】このように針の振動させることによりその先端を一時的に電解質溶液に接触させて、針の先端に液滴またはイオンを付着させるようにすると、短時間にイオンの放出を繰り返すことができる。

【0021】また、本発明においては、振動手段は、超音波振動子である構成としてもよい。

【0022】このように超音波振動子を用い、超音波振動子を所定の振動数で振動させることにより、針先端へのイオンの付着が安定し効率良くイオンを放出させることができる。

【0023】また、本発明においては、針は、その表面の少なくとも一部が誘電物、絶縁物、電解質溶液を弾く物質または電解質溶液を吸着する物質で被覆されている構成としてもよい。

【0024】このように針の先端部を誘電物で被覆すれば、針の先端へ効率よくイオンを付着させることができる。絶縁物で被覆すれば、イオンを付着する際に電流を流すことない。針の基部を電解質を弾く物質で被覆すれば、針先端部のみに液滴を付着することができる。針の先端部を電解質を吸着する物質で被覆すれば、針の先端部に液滴を付着することができる。

【0025】また、本発明においては、針は、絶縁体層をはさんだ外層導電体と内部導電体からなる層構造を針の先端部に有し、さらに針の先端の絶縁層は、露出している構成としてもよい。

【0026】このように絶縁体層をはさんだ外層導電体と内部導電体からなる層構造を針の先端部に有し、さらに針の先端の絶縁層は、露出している構成とすると、針の先端に液滴等を付着させることができるので、付着液滴を微小にできる。

【0027】また、本発明においては、針は、少なくともその先端部が光ファイバで形成され、レーザー光は、光ファイバの根元から入射して、針内部を通して針先端部

へ導かれ、その先端部の付着液滴または付着イオンに照射される構成としてもよい。

【0028】このように針を光ファイバで形成し、レーザー光を根元から入射させて、針の内部を通して針先端部へ導いて、その先端部の付着液滴または付着イオンに照射するようにしたので、レーザー光と針の位置合わせが不要になり、またレーザー光を効率よく先端部の付着液滴または付着イオンに照射することができるようになる。

【0029】また、本発明においては、イオン化室は、イオン分析部容器と一体に連結された容器として形成されている構成としてもよい。

【0030】このようにして、差動排気することなくイオン化室をイオン分析部容器と一体に連結された気密容器として形成するようにしたので、試料イオンをイオン化室から質量分析計に高い転送効率で導入できるようになる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下の説明において、電解質溶液とは、被測定試料である物質（例えば、生体細胞、その他の物質）を溶媒中に混入することによって作られた所謂サンプル溶液をいうものとする。実施の形態の説明では、溶媒のpH濃度に応じて被測定試料が陽イオンと陰イオンに解離した状態にある電解質溶液を導入し、この電解質溶液から被測定試料のイオンを採取して質量分析装置へ放出するイオン化分析装置について説明する。

【0032】（第1の実施の形態）本発明のイオン化分析装置をTOF（time of flight）質量分析装置に適用した場合の実施の形態を図面と共に説明する。

【0033】まず、図1に基づいて、TOF質量分析装置の概略構造について説明する。機密性を有しかつ真空ポンプ（図示せず）によって内部が吸引されるイオン分析部容器10内に、ドリフト領域11が設けられている。ドリフト領域11の後方には、イオン検出器として電子増倍機能を有するマイクロチャネルプレート12が対向配置されており、ドリフト領域11の前方から入射したイオンが、ドリフト領域11を通過してマイクロチャネルプレート12に到達するようになっている。そして、マイクロチャネルプレート12のアノードから出力される検出信号Sはプリアンプ13で増幅された後、高速記録可能なランジェントレコーダ等で構成される記録部14で記録される。

【0034】次に、本発明のイオン化分析装置は、ドリフト領域11の前方側にイオン分析部容器10と一体に連結された容器状のイオン化室15を有している。このイオン化室15も機密性を有している。イオン化室15内にはその下側端に設けられた供給ポート16からN₂ガスが供給され、上側端のポート17から真空ポンプ（図示せず）によって排気が行われている。供給ポート16からは、N₂ガスに限らず不揮発性ガスを供給して

もよい。供給ポート16から不揮発性ガスを供給すれば、電解質溶液中に含まれている被測定試料のイオンを採取して放出する過程において、不要な蒸発物等が発生するの抑制できる。また、このようなガスを供給することなくイオン化室15を真空状態にしてもよい。

【0035】イオン化室15の下端には、電解質溶液Lを供給するための供給管18が設けられ、シュリンジポンプ19等によって電解質溶液Lがこの供給管に供給される。供給管18の一侧には、イオン化室15の内部と連通する微小な孔20が窄設されている。なお、供給管は細管でもよい。

【0036】さらに、イオン化室15内には、中空円筒状のグリッド21が孔20に対して所定の間隔をもって対向して固定されており、また、孔20に対して約1ミクロンメートル～数10ミクロンメートル程度の範囲で上下方向(図中のz方向)に移動可能な針22が、グリッド21の中空内に挿入されている。

【0037】この針22の一端は、移動装置23に内蔵されているピエゾ素子や超音波振動素子に連結されているので、これらの素子が作動することにより針22の上下方向への移動が制御される。針22と供給管18の間には可変電圧源24と電流計25が直列に接続されている。この可変電圧源24は、制御電圧E1をマイナスからプラスの範囲で制御することができる。したがって、針22に対して供給管18の電位を高くする制御電圧E1を出力したり、あるいは、針22に対して供給管18の電位を低くする制御電圧E1を出力したり、あるいは、針22と供給管18を同電位にする制御電圧E1(すなわち、 $E1=0$ ボルト)を出力することができ、夫々の電圧レベルも適宜に設定できる。

【0038】また、針22の先端にレーザ装置80で発生したレーザ光を照射できるように、イオン化室15の側面にはレーザ光導入用の窓81が設けられている。

【0039】グリッド21の上方には、グリッド27および28が、ドリフト領域11の前方に設けられているグリッド26と対向して平行に配置されている。グリッド26は、ドリフト領域11と共にアース電位(0ボルト)に設定されている。グリッド27および28は、コンピュータシステムからなる制御部29によって制御される電圧源30に接続されているので、パルス制御電圧V1、V2(ただし、 $0 < V2 < V1$)が所定のタイミングで印加できる。そして、後述するように試料のイオンがグリッド27および28の間に溜まり、所定のパルス制御電圧V1、V2が、それぞれグリッド27、28に印加されると、陽イオンがグリッド26側へ加速されてドリフト領域11に送り込まれ、質量分析等に供される。

【0040】さらに、グリッド21、27および28の構造を図2に基づいて説明する。グリッド21は、絶縁材料からなる円筒管の周壁に、レーザ加工によって多数

の穴を設けた後、表面全体に導電性の被膜を施すことによって形成されている。グリッド22の内径は、針22を挿入できる内径であればよい。たとえば、約10ミクロンメートル～約100ミクロンメートルが好ましい。そして、グリッド21の上側端部21aとグリッド21の下側端部21bとの間に電圧E2を印加することにより、グリッド21の円筒内部に所定の電場勾配を発生させる。試料の陽イオンを処理する場合には、図2に示されているように上側端部21aに対して下側端部21bの電位を高くする電圧E2を適用する。試料の陰イオンを処理する場合には、上側端部21aに対して下側端部21bの電位を低くする電圧E2を適用する。グリッド27および28は、共に平行な金属網で形成されている。

【0041】図3は、グリッド21の別の構造を示したものである。図3では、グリッド21は、z方向に配列された複数の金属リング21c～21eを所定の間隔で相互に平行に配置したものから構成される。このグリッド21は、これらの金属リング21c～21e間に所定の電圧E20、E21を印加することにより、この金属リング内に所定の電場勾配を発生させるようにしたものである。図3に示すグリッドの構造では、試料の陽イオンを処理する場合は、金属リング21cに最も低い電位にするように21c、21d、21eの順序で電圧E20、E21を印加する。また、試料の陰イオンを処理する場合は、金属リング21cに最も高い電位にするように21c、21d、21eの順序で電圧E20、E21を印加する。

【0042】なお、グリッド21の構造は、図2、図3に示したような構造に限られるものではなく、針22の先端部で生じた所定のイオンをグリッド27、28の間に引き出すような電場勾配を形成できるものであればよい。また、グリッド27、28の構造は、図2に示したような構造に限られるものではなく、所定のパルス制御電圧V1、V2を受けて、所定のイオンをドリフト領域に加速できるものであればよい。

【0043】次に、かかる構造を有する当該実施の形態の作動を説明する。以下、陽イオンを質量分析等する場合を代表して説明する。したがって、電圧E2は、グリッド21の下側端部21bを高電位にし、上側端部21aを低電位にする設定とする。

【0044】図4に示すように、供給管18に電解質溶液Lを流入させた状態で、針22を孔20側へ降下させ、針22の先端を電解質溶液Lに接触させる。このとき、制御電圧E1の極性を、針22に対して供給管18の方が高い電位となるように設定すると、試料の陽イオンが電気泳動によって針22の先端に移動するので、針22の先端部には陽イオンが濃縮されて付着する。

【0045】次に、図5に示すように、E1を引き続き印加したままで、針22を孔20から引き抜いて所定の

高さまで引き上げると、針 22 の先端には高濃度の陽イオンが付着したままとなる。

【0046】この後、図 6A に示すように、窓 81 を通して針 22 の先端にレーザ装置 80 で発生したレーザ光を照射すると、目的とする陽イオンが液滴の溶媒分子等と共に放出される。レーザ光はパルス状に照射することが好ましい。また、針 22 を孔 20 から引き抜いて所定の高さまで引き上げて、液滴中の溶媒を蒸発させた後の固形物にレーザ光を照射してもよい。針 22 にレーザ光を照射する場合に、図 6B に示すように針 22 の先端に付着した液滴または固着物に照射してもよく、図 6C に示すように針 22 の本体の部分に照射してもよい。また、レーザ光は、針 22 と液滴または固着物に照射してもよいし、針 22 と液滴と固着物に照射してもよい。針 22 の本体に照射した場合は、レーザ光により針 22 の先端部がパルスの加熱され、この熱により液滴中の陽イオンが放出される。照射するレーザ光は、紫外線から赤外線のパルスレーザ光の好ましく、照射するエネルギーは、数マイクロジュール～数ミリジュールの出力が好ましい。電解質溶液 L が、レーザ光吸収有機物を含んでいると、この物質がレーザ光を吸収するので試料の分解を防ぐバッファの役割を果たす。したがって、電解質溶液が、照射するレーザ光に応じたレーザ光吸収有機物を含んでいることが好ましい。

【0047】放出された陽イオンは、グリッド 21 による電場勾配によってグリッド 27、28 の間に移動する。この後、電圧源 30 からグリッド 27、28 に前記所定のパルス制御電圧 V1、V2 を印加することにより、グリッド 27、28 間に存在する陽イオンを加速し、ドリフト領域 11 へ移動させる。TOF 質量分析装置では、被測定イオンの電荷と質量の比に応じてドリフト領域 11 内の飛行速度が異なるので、ドリフト領域の飛行時間が異なる。したがって、この飛行時間を測定することにより質量スペクトルを求めることができる。すなわち、パルス制御電圧 V1、V2 を印加したときからの時間の関数として、マイクロチャネルプレート 12 に到達した陽イオンを検出して、その検出信号 S を記録部 14 で記録することにより、試料の質量スペクトルが求められる。

【0048】針 22 の先端に陽イオンを付着させる方法は、図 4、図 5 に示したものに限られるものではない。たとえば、図 7 に示すように、供給管 18 に電解質溶液 L を流入させた状態で、供給管 18 の電位が針 22 の電位に対して低くなるように電圧 E1 を印加して、針 22 を孔 20 の電解質溶液 L の液面に近づける。この印加電圧 E1 による電場により針 22 の近傍の液面には陽イオンが引き寄せられて高濃度になっている。そして、この印加電圧 E1 によって液面が局部的に盛り上がり、この液面の盛り上がり（テラーコーン）が針 22 の先端に接触する。この場合、印加電圧 E1 は、50V～200

V が好ましい。図 8 に示すように、針 22 と供給管 18 間の電圧差をゼロとすると、液面は元に戻り針 22 の先端には高濃度の陽イオンが付着させることができる。また、針 22 の先端に陽イオンを付着させる方法としては、たとえば、図 7 に示すごとく針 22 が低電位になるように電圧 E1 を印加して、針 22 をピエゾ素子を用いた移動装置 23 で 10Hz～100kHz の周波数で針 22 の先端が液面に接触しないように繰り返し z 方向に移動させるようにしてもよい。このようにすると、きわめて安定にテラーコーンが発達するので、針 22 の先端に液滴を付着させることが容易になる。そして、この周波数を変えることで従来では不可能であった放出されるイオンの量を制御することができるようになり、また、従来では不可能であった 200 ナノメートル程度の液滴も発生できる。さらに、イオン化室の真空排気量とこの周波数を調整することによりイオン化室で放出されたイオンのほとんどを質量分析装置へ転送できる。

【0049】また、図 9 に示すように、供給管 18 に電解質溶液 L を流入させた状態で、針 22 と供給管 18 の間に電圧 E1 を印加することなく、針 22 を孔 20 側へ降下させ、針 22 の先端を電解質溶液 L に接触させて、図 10 に示すように針 22 を再び上昇させることによっても、イオンを針 22 の先端に付着させることができる。

【0050】このように、本実施の形態では針 22 の先端にイオンを付着させるのに、針 22 と供給管 18 の間に所定の電圧を印加して所定の電荷極性のイオンを引き寄せるようにしたので、所定の電荷極性のイオンを針 22 の先端に付着できる。そして、このイオンをレーザ光で放出させるようにしたので、従来に比べて、イオンを発生させるのが短時間でできるようになった。また、所定の電荷極性のイオンを効率よく放出できるようになった。針 22 を液面に接触させたり、針 22 に加える電圧により液面を引き寄せて液滴を付着させるようにしたので、従来のエレクトロスプレー法で限界であった孔 20 の直径が数ミクロンメートル程度の場合でも液滴を取り出すことが容易となった。

【0051】本実施の形態の作動説明では、被測定試料の陽イオンを採取して放出する場合に述べたが、陰イオンを測定する場合には、図 11 における制御電圧 E1、E2 とパルス制御電圧 V1、V2 の極性を上記の説明とは逆に設定することになる。すなわち図 4、図 5 に示す処理過程では、供給管 18 に対して針 22 の電位を高くする制御電圧 E1 を印加し、制御電圧 E2 もグリッド 27、28 側が供給管 18 側に比べて高電位になるように印加し、パルス制御電圧 V1、V2 は負電圧 ($V1 < V2 < 0$) にする。

【0052】本実施の形態で使用している針 22 は、図 11 (a) のように比較的単純な円錐台状の先端部分を有する金属針であるが、これに限定されるものではない。たとえば、図 11 (b) に示すように、針の先端部

11

を誘電物の膜Cで被覆してもよい。図11(c)に示すように、針の全体を誘電物の膜Cで被覆してもよい。図11(d)に示すように、針の先端部と基部の間にくびれを形成するようにして、針の先端部をそのくびれ部の径よりやや大きい直径を有する球形状の部分Bを設けもよい。これにより、液滴の表面張力はその曲率によるので、針の先端部のみに液滴を付着することができる。図11(e)に示すように、針の基部をテフロン等の電解質溶液を弾く疎水性の物質で被覆してもよい。これにより、液滴が先端部のみに付着する。また、図11(f)に示すように細い中空管からなる針を用いてもよい。図11(g)に示すように針の先端部をくびらせてその先端にくびれ部の直径よりやや大きい直径を有する球形状の部分Bを設け、その球形部分の表面を誘電物または電解質溶液を吸着する親水性の物質の膜Dで被覆し、針の先端部の残りの部分をテフロン等の電解質溶液を弾く疎水性の物質Cの膜で被覆してもよい。誘電物の代わりに絶縁物を用いてもよいし、その両方を用いてもよい。図11(h)に示すように、針の本体Gを導電体で形成し、針の先端部をくびらせてその先端にくびれ部の径よりやや大きい直径を有する球形状の部分Bを設けて、針の表面を絶縁体Eで覆い、さらに針の先端を除いて導電体Fで覆うような構造としてもよい。図11(h)に示す針は、試料イオンが正電荷のとき、GをFに対して低い電圧とし、試料イオンが負電荷のとき、GをFに対して高い電圧とする。これにより、液滴または液滴を含むイオンが針の先端部に付着するようになるので、付着液滴を微小にできる。以上のような針に利用できる電解質溶液を弾く物質としては、例えば、テフロン等がある。

【0053】針の先端部の形状と被覆膜は、針の先端部に電解質溶液L中の陽イオンまたは陰イオンが付着し易く、また放出させ易くなればよく、これらの態様の組み合わせや他の形状であってもよい。たとえば、針の基部表面の少なくとも一部が誘電物、絶縁物または電解質溶液を弾く物質で被覆されていてもよく、また針の先端部が誘電物、絶縁物または電解質溶液を吸着する物質で被覆されていてもよい。また、針の断面形状も円に限るものではなく、例えば、楕円、もしくは、三角形、四角形等の多角形でもよい。

【0054】また、針22の先端の直径は、図4、図5のように陽イオンを相互のクーロン力に抗して針22の先端に付着させるべく、約100個の陽イオンに対して約10ナノメートルとすることが望ましい。一般に、針22の先端を鋭利にすれば局所的に電場が強くなり、針の先端部分に高い濃度で陽イオンを付着させることができるが、本実施の形態の装置を一般的な質量分析装置に適用することを考慮すると、針22の先端の直径を約5ナノメートル〜0.5ナノメートルに設計することが望ましい。

【0055】さらに、針の先端部に電解質溶液L中の陽

12

イオンまたは陰イオンが付着し易く、また放出させ易いようにするために、針の形状に変化を持たせるだけでなく、電解質溶液Lの供給管の構造を変えてもよい。例えば、図12に示すように、供給管18の構造を、中央部に電解質溶液Lの吹き出し口を設け、その周囲に吹き出し口と同軸に電解質溶液Lの吸収口を設けるようにしてもよい。

【0056】(第2の実施の形態)次に第2の実施の形態を図13に基づいて説明する。図13中の各構成要素において図1と同一または相当する部分を同一符号で示す。図1に示した第1の実施の形態との相違点を述べる。イオン化分析装置のイオン化室15の下端には、電解質溶液Lをイオン化室内に導入するキャピラリ管31が設けられている。キャピラリ管31内には、z方向に進退移動可能な細い針32が挿入されている。針32がイオン化室15の内部まで進行すると、針32の先端がイオン化室15の内部に突き出し、針32がキャピラリ管31内を退行すると、その先端がキャピラリ管31内に収納されるようになっている。さらに、キャピラリ管31と針32の間には、所定の極性の制御電圧E1を印加するための電圧源24が接続されている。

【0057】次に、イオン化分析装置の要部断面を示す図13〜図15に基づいて、第2の実施の形態の作動を陽イオンを分析する場合について説明する。この場合には、図13に示すように、グリッド21の下側端(針32の側)を高電位、上側端を低電位に設定する電圧E2を印加することにより所定の電場勾配を設け、さらにグリッド21に対してキャピラリ管31が高電位となるように電圧E3を設定する。

【0058】次に、図14に示すように電解質溶液Lをキャピラリ管31に供給し、針32をイオン化室15の内部まで移動させる。このとき同時に、キャピラリ管31に対して針32を低い電位にする制御電圧E1を印加する。この結果、キャピラリ管31と針32との間に生じる電場により、電解質溶液L中の陽イオンが電気泳動して針32の先端付近に移動し濃縮されて針32に付着する。

【0059】次に、図15に示すように、電解質溶液Lの表面張力の及ばない距離の所まで針32の先端部を進行させる。そして、レーザー光を針32の先端部Aまたは針32の基部Bに照射する。このレーザー光照射により針32に付着している陽イオンがイオン化室内に放出される。この陽イオンは、グリッド21の電場勾配によってグリッド27、28の間に移動する。その後、電圧源30によりグリッド27、28に正のパルス制御電圧V1、V2を印加することにより陽イオンをドリフト領域11へ加速して飛行させる。そして、この陽イオンをマイクロチャネルプレート12で検出した信号Sに基づいて記録部14が質量スペクトルを記録する。

【0060】このように第2の実施の形態では、針32

をイオン化室15の内部に移動させる際に針32に所定の制御電圧E1を印加して針32の先端部分に電解質溶液Lの陽イオンを濃縮して付着させ、針32をイオン化室15のさらに内部に移動させてから、針32にレーザー光を照射して陽イオンを放出させるので、極めて操作が簡素である。また、被測定イオンが濃縮されているので、従来のように不要な電解質溶液を大量にイオン化して計測の妨げとなるという問題が解消される。さらに、図11(b)~(g)に示すように針32の先端または全体を誘電膜32aで被覆し、針32の内部の金属部分に制御電圧E1を印加することにより、針32の先端部分に効率よく電場をかけることができる。さらに、また、被膜32aをテフロン等の素材にすれば、針32の先端部分に付着する電解質溶液とキャピラリ管31内の電解質溶液Lとを容易に分離することができるので、イオンを放出させるための過程に迅速に移ることができる、イオン放出のための全体の処理時間を短縮することができる。

【0061】なお、第2の実施の形態の説明では、陽イオンを処理する場合について説明したが、陰イオンを処理する場合には、上記の制御電圧E1~E3およびパルス制御電圧V1、V2の極性を、陽イオンを処理する場合と逆に設定することになる。

【0062】また、第2の実施の形態の変形例として、電解質溶液を供給するための供給管の構造と針の配置を図16のようにしてもよい。図16によれば、図15のキャピラリ管31の代わりに供給管18を設けて、その構造を供給管の中央部に電解質溶液Lの吹き出し口を設け、さらにその周囲に吹き出し口と同軸に電解質溶液Lの吸収口を設けるようにしたものである。針32は、その先端部をイオン化室方向に向けて供給管18の吹き出し口内の中央部に配置されている。針32の先端にイオンを付着させた後、針の先端部に窓81を通してレーザー光を照射すると、針32の先端部からのイオンを効率よく放出させることができる。このとき、針先端部の気圧は、大気圧でもよく、また大気圧より低い気圧でもよい。針の先端部にガスを吹き付けることにより、放出されたイオンを効率よくグリッド27、28の間へ送ることができる。

【0063】(第3の実施の形態) 次に、本発明の実施に形態を図17に基づいて説明する。なお、図17中の各構成要素において図1と同一または相当する部分を同一符号で示す。図1に示した実施の形態との相違点について説明する。イオン化室15の下端に、その内部まで、電解質溶液Lを導入するためのキャピラリ管40が設けられており、さらにイオン化室15の内部には、グリッド21の中空部分を貫通しキャピラリ管40の先端部分に対向して、針22が固定されている。この針の先端部とキャピラリ管40の先端との間は、数ミクロンメートル程度の隙間で隔離されている。キャピラリ管40

の先端部分には、超音波振動子41が取り付けられている。また、キャピラリ管40と針22の間に、所定の極性の制御電圧E1を印加する電圧源24が接続されている。

【0064】次に、イオン化分析装置の要部断面を示す図17~図19に基づいて、第3の実施の形態の作動を陽イオンを分析する場合について説明する。図17に示すようにグリッド21の下側端(キャピラリ管40の側)を高電位とし、また上側端を低電位とする電圧E2を印加して、グリッド21に所定の電場勾配を生じさせておく。

【0065】図18に示すように、電解質溶液Lをキャピラリ管40に供給して、超音波振動子41を振動させると、キャピラリ管40が振動するので、キャピラリ管40内の電解質溶液Lも振動する。そして、キャピラリ管40を高電位とし、針22を低電位とする制御電圧E1を印加する。この超音波振動子による振動により、電解質溶液Lの液面が盛り上がりテーラーコーンが発達する。そして、このテーラーコーンが針22の先端に接触して、電解質溶液L中の陽イオンが、制御電圧E1による電場によって電気泳動して針22の先端に付着する。この場合には、針22を移動させることなく、その先端に陽イオンを付着させることができる。

【0066】図19に示すように、超音波振動子41の振動周波数を変化させて、電解質溶液Lの液面から針22が離れた状態にする。この状態で、針22にレーザー光を照射して、陽イオンを放出させる。レーザー光の照射は、針22の先端に付着したイオンに行ってもよく、針22の基部に行ってもよい。このレーザー光の照射により放出された陽イオンは、グリッド21の電場勾配によってグリッド27、28の間へ移動する。電圧源30によりグリッド27、28の正のパルス制御電圧V1、V2を印加することにより陽イオンをドリフト領域11へ加速して飛行させる。この陽イオンをマイクロチャネルプレート12で検出した信号Sに基づいて記録部14が質量スペクトルを記録する。

【0067】このように、第3の実施の形態においては、電解質溶液Lを超音波振動子41で振動させることにより、針22の先端部に陽イオンを付着させるので針22を移動する必要がない。したがって、針の位置調整が不要になり、装置の簡素化および機械精度の向上等を行うことができる。また、針22を機械的に移動することなく針22の先端に繰り返しイオンを付着することができるので、分析時間を短縮することができる。さらに、超音波振動子を繰り返し動作させるとキャピラリ管40内の電解質溶液Lの液面にテーラーコーンが極めて安定に発達するので、針22の先端へのイオンの付着が安定し、レーザー光の照射により効率よくイオンを放出することができる。また、レーザー光照射の繰り返し動作の周波数と超音波振動子の繰り返し周波数を一致させかつ

その同期をとると、超音波振動子の繰り返し動作の周波数（約10Hz～10kHz）でイオンを放出を繰り返させることができるので、大量のイオンを短時間で発生させることができる。

【0068】なお、第3の実施の形態の説明では、陽イオンを処理する場合について説明したが、陰イオンを処理する場合には、上記の制御電圧E1、E2およびパルス制御電圧V1、V2の極性を、陽イオンを処理する場合と逆に設定することになる。

【0069】また、第3の実施の形態の変形例として、10
電解質溶液Lを針22に付着させるための構造として、図20のようにしてもよい。図20は、図18、図19に対応する部分断面図である。図17中のキャピラリ管40の代わりに供給管18を設けたものである。供給管18は、同一の中心軸を有す直径の異なる2つ円柱管により構成され、イオン化室15側端の中央部に電解質溶液Lの吹き出し口を設け、その周囲に電解質溶液Lの吸収口を設けるようにしたものである。そして、供給管18の吹き出し口の基部には、超音波振動子41を固定した。この超音波振動子により、供給管18の吹き出し口20
端部を上下方向に振動させることができる。針22は、その先端が供給管18の吹き出し口と対向するように固定されている。針22と供給管18の間には、所定の電圧E1が印加されている。このような構造でも、超音波振動子41を繰り返し振動させることによりテラコーンを安定に発生させることができるので、針22にイオンを付着させることができる。そして、レーザ装置80で発生されたレーザ光を窓81を介して針22に照射することによりイオンを放出させることができる。放出されたイオンは、グリッド27、28の間に移動し、質量30
分析に供される。

【0070】（第4の実施の形態）第4の実施の形態を図21に基づいて説明する。なお、第1の実施の形態の図1と同一または相当する構成要素は同一符号で示す。図21においては、イオン化室15の下端には、このイオン化室にN₂ガスを供給するキャピラリ管50が連結され、このキャピラリ管50に対して略直交する方向から電解質溶液Lを供給するためのキャピラリ管51が設けられている。そして、キャピラリ管50と51の一側40
には、レーザ加工等によって、直径が約1ミクロンメートル～10ミクロンメートル程度の穴52が穿設されることにより、キャピラリ管51が孔52を介してイオン化室15の内部と連通している。さらに、キャピラリ管50には、孔52に対向する側壁にレーザ加工等によって、10ミクロンメートル～50ミクロンメートル程度の穴53が穿設されている。穴53には針22が挿入され、可撓性を有する封止剤54により、穴53と針22の間の隙間が密閉されている。針22は、移動装置23内に収容されているピエゾ素子や超音波振動素子等に連結される。これらの素子が針22を駆動することによ50

り、針22の先端が孔52内に挿入されたり、引き出されたりできるようになっている。また、針22とキャピラリ管51との間に所定極性の制御電圧E1を印加するための電圧源24が接続されている。さらに、キャピラリ管50のうち、イオン化室15内に突出した部分の外周面が、高抵抗の導電性材料からなる被膜で覆われており、被膜55の上端（グリッド27、28側）と下端との間に所定極性の電圧E2が印加される。そして、グリッド27、28以降の部分の構造は、図1と同様である。

【0071】針22は、光ファイバーの先端を電解質溶液Lの液滴を付着できるように加工したものである。その構造は、例えば、図22（a）～（c）に示すような形状となっている。図22（a）では、針の先端から光ファイバーのクラッド部57を除き、コア部56を露出して、針の先端を球状にし、さらに針の先端を含む先端部分を導電層58で被覆したものである。図22（b）では、針の先端から光ファイバーのクラッド部57を除き、コア部56を露出して、さらに針の先端を含む先端部分を導電層58で被覆したものである。図22（c）では、針の先端から光ファイバーのクラッド部57を除き、コア部56を露出して、針の先端を球状にしたものである。針の先端を球状にすると、液滴の表面張力はその液滴の極率によるので、針の先端のみに液滴が付着する。図22（a）～（c）の針では、レーザ光は光ファイバの基部方向から先端方向へ入射させると（図22の矢印方向）、針の先端にレーザ光を導入でき、また針の先端部に近接場を作ることができる。

【0072】次に、本実施の形態の作動について陽イオンを処理する場合について説明する。まず、電解質溶液Lをキャピラリ管51によって供給し、針22の先端を孔52内に挿入すると、針22の先端は電荷質溶液Lと接触する。このとき、針22に対してキャピラリ管51の電位を高くするように制御電圧E1の極性を設定すると、針22の先端には、陽イオンが濃縮して付着する。

【0073】次に、針22を孔52から後退させて、針22の先端を電解質溶液Lの液面から離す。レーザ装置80で発生させたレーザ光を光ファイバー等で針22の基部へ導き、針22にレーザ光を入射させる。針22の先端に付着している陽イオンは、入射したレーザ光によるエバネッセント光または直接光によりキャピラリ管50内に放出される。放出されたイオンは、電圧E2と導電性被膜55によって生じる電場勾配によってグリッド27、28の間に移動させられる。グリッド27、28にパルス制御電圧V1、V2が印加されると、これらのイオンはドリフト領域11に導入される。

【0074】なお、針22の先端に付着した陽イオンが放出される際に、その先端に付着している電解質溶液の蒸発を防止するために、キャピラリ管50から供給するガスに溶媒と同質の水蒸気等を含ませることが望まし

い。また、本実施の形態でのイオン化室の真空度は、次のように見積もられる。例えば、内径30ミクロンメートルでその長さが1センチメートルのキャピラリ管50を適用した場合には、ガスのリーク量 Q が 4×10^{-3} (Torr · l/sec) であり、またイオン化室15に接続されている排気用の真空ポンプの排気速度 V が 100 (l/sec) ~ 1000 (l/sec) とすると、イオン化室の内部圧力は、 $Q/V = 4 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$ (Torr) となるので、イオン化室15を十分な真空状態にすることができる。

【0075】また、キャピラリ管50のガス導入端から孔52までの距離を短くして、孔52の位置での圧力をこのガス導入端での圧力(1気圧)に近づけることにより、電解質溶液Lの蒸発を抑制することが望ましい。

【0076】(第5の実施の形態) 第5の実施の形態を図23に基づいて説明する。なお、第1の実施の形態との同一または相当する構成要素は同一符号で示す。図23に基づいて、第1の実施の形態との相違点を述べると、針22を収容するキャピラリ管60がイオン化室15内に設けられ、このキャピラリ管60の下端が、供給管18に形成されている孔20に繋がり、他端が供給ポート16の連通し、上端がグリッド27、28に対向して開放されている。また、キャピラリ管60の側面には、レーザ光導入窓82がある。さらに、キャピラリ管60の外側面は、高抵抗の導電性膜61で被覆され、この導電性膜61の上端と下端に所定の極性の電圧E2を印加することによって、キャピラリ管60の中空内部に電場勾配を発生させている。

【0077】かかる構成の本実施の形態も第1の実施の形態と同様に、電圧E1と電圧E2を所定の極性に設定して針22に電解質溶液Lのイオンを付着させ、レーザ光を照射することによってイオンを放出させ、質量分析に供することができる。

【0078】(第6の実施の形態) 第6の実施の形態を図24に基づいて説明する。なお、第3の実施の形態の図17と、第5の実施の形態の図23と同一または相当する構成要素は同一符号で示す。図24において第3、第5の実施の形態との相違点を述べる。イオン化室15の下端に、電解質溶液Lを供給するためのキャピラリ管40が連結されると共に、キャピラリ管40の先端部分に超音波振動子41が固定されている。さらに、針22を収容するキャピラリ管60がイオン化室15内に設けられて、このキャピラリ管60の下端が、キャピラリ管40の上端に対向し、キャピラリ管60に他端が供給ポート16に連通し、またキャピラリ管60の上端がグリッド27、28に対向して開放されている。また、キャピラリ管60の側面には、レーザ光導入窓82が設けられている。さらに、キャピラリ管60の外側面は、高抵抗の導電性膜61で被覆されている。そして、この導電性膜61の上端と下端に所定の極性の電圧E2を印加す

ることによってキャピラリ管60の中空内部に所定の電場勾配を発生させている。

【0079】かかる構成の本実施の形態も第3の実施の形態または第5の実施の形態と同様に、電圧E1と電圧E2を所定の極性に設定して、超音波振動子41を振動させることにより、針22を固定したままその先端に電解質溶液Lのイオンを付着させることができる。そして、レーザ光を照射することによって針の先端に付着イオンを放出させ、質量分析に供することができる。

10 【0080】(第7の実施の形態) 第7の実施の形態を図25に基づいて説明する。なお、第2の実施の形態の図13と第5の実施の形態の図23と同一または相当する構成要素は同一符号で示す。図25において、第2、第5の実施の形態との相違点を述べる。イオン化室15の下端に、電解質溶液Lを供給するためのキャピラリ管31が連結されている。キャピラリ管31内には、進退移動可能な針32が挿入されている。さらに、イオン化室15内にはその下端からグリッド27、28側へ延びるキャピラリ管60が設けられて、その一端が供給ポート16に連通している。キャピラリ管60の外側面には高抵抗の導電性膜61で被覆されている。そして、導電性膜61の上端と下端に所定の極性の電圧E2を印加して、キャピラリ管60の中空内部に電場勾配を発生させている。

【0081】かかる構成の本実施の形態も第2、第5の実施の形態と同様に、電圧E1と電圧E2を所定の極性に設定すると、針32を移動させることにより電解質溶液Lのイオンを針32の先端に付着させることができる。そして、レーザ光を照射することによって付着したイオンを放出させ、質量分析に供することができる。

30 【0082】以上第1の実施の形態から第7の実施の形態で説明したように、本発明のイオン化分析装置は、質量分析計等と一体にできるので、放出したイオンを直接に質量分析計等に導入できるため、きわめて高い転送効率を得られる。

【0083】なお、以上の実施の形態の説明においては、本発明をTOF質量分析装置に適用した場合について説明したが、本発明の適用はTOF質量分析装置に限られるものではなく、例えば、4重極質量分析装置等についても適用することができる。

40 【0084】(第8の実施の形態) 第8の実施の形態を図26に基づいて説明する。なお、第1の実施の形態の図1と同一または相当する構成要素は同一符号で示す。図26において、第1の実施の形態との相違点を述べる。イオン化室15の下部側面に電解質溶液を供給するためのキャピラリ管40が設けられている。イオン化室15の内面のキャピラリ管40に対向する位置には、穴43が穿設されている。穴43には、その先端をキャピラリ管40に向けて針22が挿入され、可撓性を有する封止材44により、穴43と針22の隙間は密閉されて

いる。針 22 は、移動装置 23 内に収容されているピエゾ素子に連結されている。また、イオン化室 15 の底面には、 N_2 ガスを供給するための供給管 16 が設けられている。イオン化室 15 の側面には、針 22 の先端にレーザ光を照射するために、レーザ光導入用の窓 81 が設けられている。さらに、イオン化室 15 内には、スキマー 90 がグリッド 27、28 の下方であって針 22 の上方に設けられ、イオン化室 15 をイオン放出室 91 とイオン蓄積室 92 に分離している。

【0085】次に、本実施の形態の作動について説明する。キャピラリ管 40 に電解質溶液 L を供給し、針 22 に制御電圧 E1 を印加する。さらに移動装置 23 内に収容されているピエゾ素子に振動電圧を印加すると、針 22 が振動して、電解質溶液の液面との距離が変化することにより、液面にテラーコーンが周期的に発生して、針 22 の先端には試料イオンまたは試料イオンを含む液滴が付着する。この状態で、針 22 の先端の付着液滴や付着イオンや液滴の吸着した後の固形物にレーザ光を照射すると、イオンが放出される。このレーザ光はパルス的に照射することが好ましい。また、試料のソフトイオン化を好ましく行うようにするためには、電解質溶液 L には、レーザ光を吸収して試料の分解を防止する溶媒を混合しておくことが望ましい。このようにして発生したイオンは、スキマー 90 を通り、TOF 質量分析装置に導入される。導入方法は、供給管 16 から、 N_2 ガスを供給することによって吹き飛ばしてもよいし、 N_2 ガスを吹き付けずに導入してもよい。ここで、イオン放出部 91 は、大気圧であることが好ましい。

【0086】また、第 8 の実施の形態の変形例として、図 27 のようにしてもよい。図 27 は、図 26 のイオン化室 15 内にスキマー 93 を設けて、イオン化室 15 をイオン放出部 91 と差動排気室 94 とイオン蓄積室 92 に分離したものである。差動排気室 94 は、ポート 95 から低真空ポンプ（図示せず）により真空排気される。

【0087】ここで、図 1 から図 25 までの実施の態様においては、図 26 および図 27 のようにスキマー 90、93 を設けていないが、従来のように、スキマーを導入してもよく、また細管を導入してもよい。さらに、差動排気を行うようにしてもよい。この場合、試料イオンをイオン化させる量は、針 22 を振動させる時の振動数で制御できる。例えば、イオン化させるイオンをすべて TOF 質量分析装置に導入したい場合は、針 22 の振動数を低くすればよい。

【0088】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、イオン化室に針を設け、この針の先端に電解質溶液 L の試料イオン、試料イオンを含む液滴、または試料イオンを含む液滴の固形物を付着させ、これにレーザ光を照射してイオンを放出させるようにしたので、簡易にかつ短時間で被測定試料のイオンを得ることができるようにな

り、イオン分析の時間を短縮することが可能なイオン分析装置が提供できるようになった。

【0089】また、イオン化室に針を設け、この針の先端に電解質溶液 L の試料イオン、試料イオンを含む液滴、または試料イオンを含む液滴の固形物を付着させ、これにレーザ光を照射してイオンを放出させるようにしたので、簡易にかつ短時間で被測定試料のイオンを繰り返し得ることができるようになり、連続運転も可能なイオン分析装置が提供できるようになった。

【0090】さらに、イオン化室に針を設け、この針の先端に電解質溶液 L の試料イオン、試料イオンを含む液滴、または試料イオンを含む液滴の固形物を付着させ、これにレーザ光を照射してイオンを放出させるようにしたので、微量のイオンを放出することができるようになり、従来に比べて高いイオン転送効率を達成できるようになった。その結果、質量分析計への導入効率が高くなり、高感度なイオン分析装置を提供できるようになった。

【0091】さらに、また、イオン化室に針を設け、この針の先端に所定の電圧を印加して針の先端に電解質溶液 L 中の所定の電荷極性のイオン、試料イオンを含む液滴、または試料イオンを含む液滴の固形物を付着させ、これにレーザ光を照射してイオンを放出するようにしたので、針の先端に濃縮され付着したイオンが放出され、従来よりも高精度のイオン分析が可能となった。

【0092】また、イオン化室と質量分析計を含むイオン分析部容器とを一体となった構造とし、差動排気系をなくしてイオン化させる溶媒量を制御するようにしたので、全ての試料イオンと溶媒の蒸発物、入射 N_2 ガスを、TOF 質量分析装置に導入できるようになり、試料イオンをイオン化室から質量分析計に高い転送効率で導入できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のイオン分析装置の第 1 の実施の形態の構成を示す縦断面図である。

【図 2】図 1 中のグリッドの構成を示す斜視図である。

【図 3】図 1 中のグリッドの他の構成を示す斜視図である。

【図 4】第 1 の実施の形態の作動を説明する部分断面図である。

【図 5】第 1 の実施の形態の作動をさらに説明する部分断面図である。

【図 6】図 6A は、第 1 の実施の形態の作動をさらに説明する部分断面図である。図 6B は、針へのレーザ光の照射の説明をするための拡大斜視図である。図 6C は、針へのレーザ光の照射の説明をするための拡大斜視図である。

【図 7】第 1 の実施の形態の作動をさらに説明する部分断面図である。

【図 8】第 1 の実施の形態の作動をさらに説明する部分

断面図である。

【図9】第1の実施の形態の作動をさらに説明する部分断面図である。

【図10】第1の実施の形態の作動をさらに説明する部分断面図である。

【図11】実施の形態に備えられた針の形状を示す部分断面図である。

【図12】第1の実施の形態の作動をさらに説明する部分断面図である。

【図13】本発明のイオン分析装置の第2の実施の形態の構成を示す縦断面図である。

【図14】第2の実施の形態の作動を説明する部分断面図である。

【図15】第2の実施の形態の作動をさらに説明する部分断面図である。

【図16】第2の実施の形態の作動をさらに説明する部分断面図である。

【図17】本発明のイオン分析装置の第3の実施の形態の構成を示す縦断面図である。

【図18】第3の実施の形態の作動を説明する部分断面図である。

【図19】第3の実施の形態の作動をさらに説明する部分断面図である。

【図20】第3の実施の形態の作動をさらに説明する部分断面図である。

* 【図21】本発明のイオン分析装置の第4の実施の形態の構成を示す縦断面図である。

【図22】実施の形態に備えられた針の形状を示す部分断面図である。

【図23】本発明のイオン分析装置の第5の実施の形態の構成を示す縦断面図である。

【図24】本発明のイオン分析装置の第6の実施の形態の構成を示す縦断面図である。

【図25】本発明のイオン分析装置の第7の実施の形態の構成を示す縦断面図である。

【図26】本発明のイオン分析装置の第8の実施の形態の構成を示す縦断面図である。

【図27】第8の実施の形態の作動を説明する縦断面図である。

【図28】レーザ脱離法による従来のイオン分析装置の構成を示す断面図である。

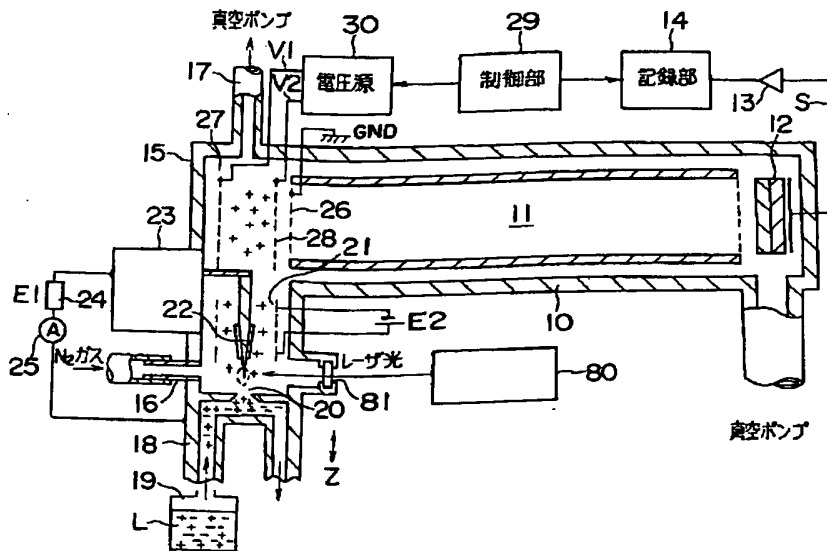
【図29】エレクトロスプレー法による従来のイオン分析装置の構成を示す断面図である。

【図30】従来のイオン化分析装置の課題を説明するための説明図である。

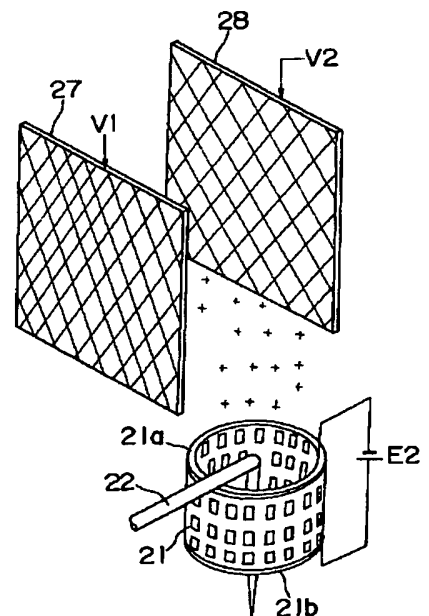
【符号の説明】

15…イオン化室、18…供給管、20、33…孔、21、27、28…グリッド、22、32…針、23…移動装置、24…電圧源、31、40、50、60…キャピラリ管、41…超音波振動子、80…レーザ装置

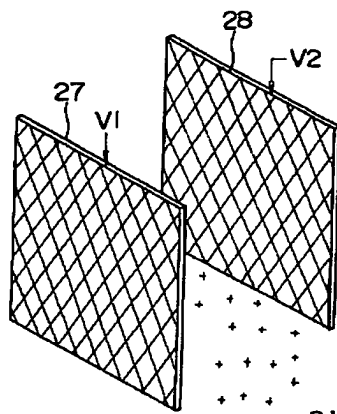
【図1】



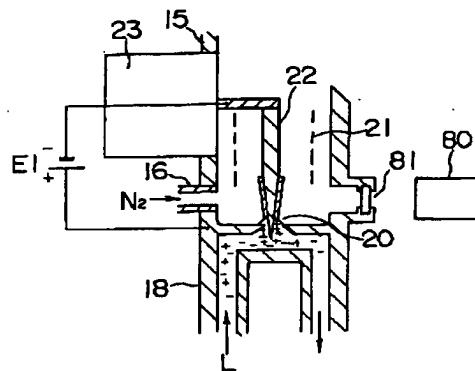
【図2】



【図3】

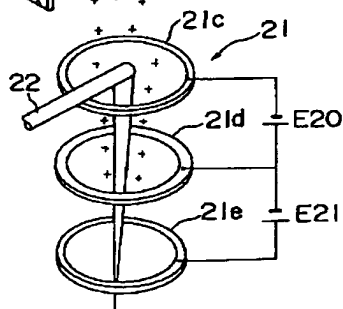


【図4】

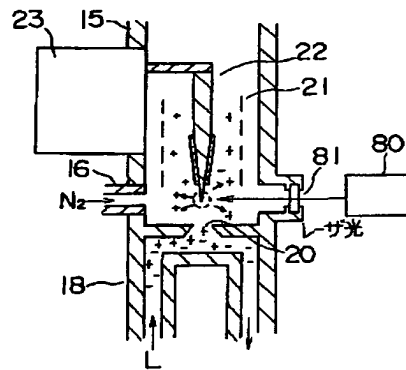


【図6】

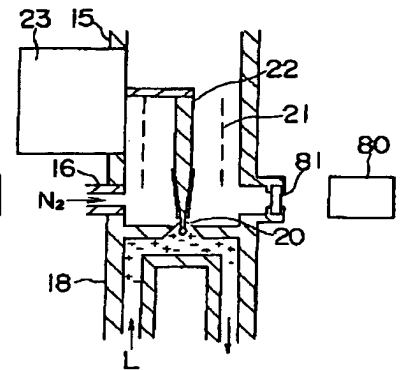
【図9】



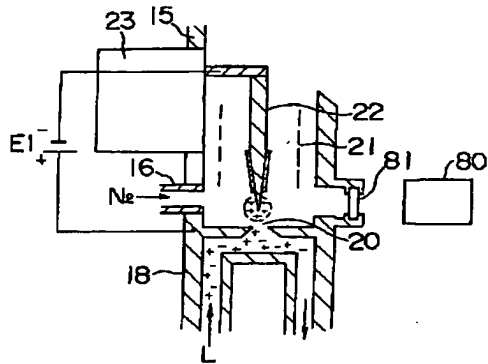
【図5】



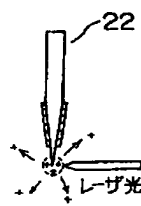
A



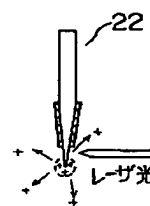
【図12】



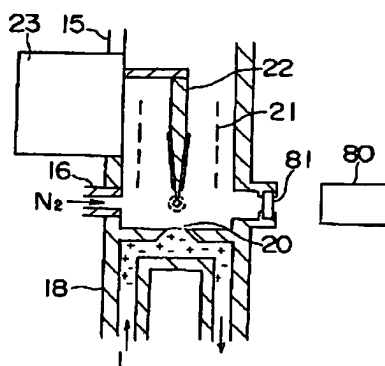
【図10】



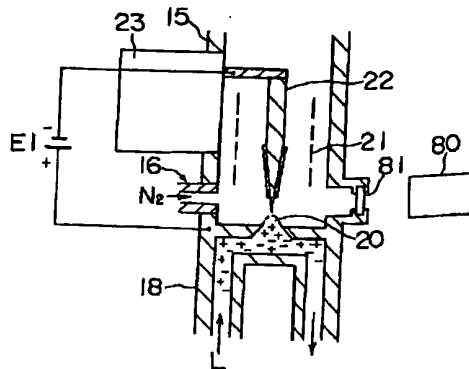
B



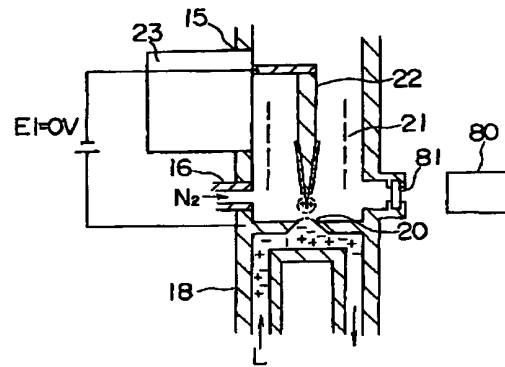
C



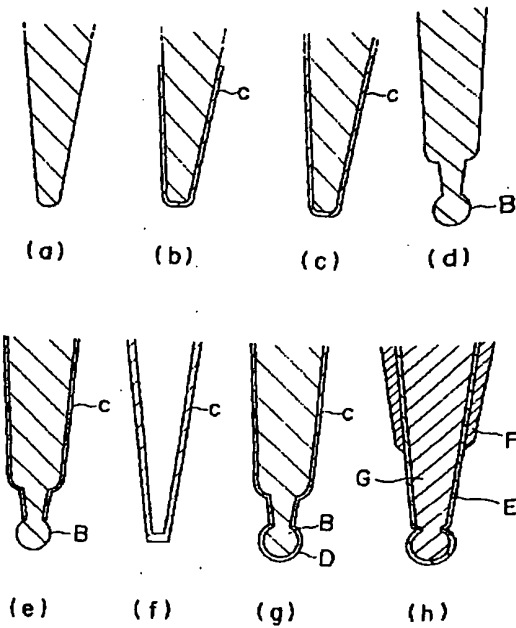
【図7】



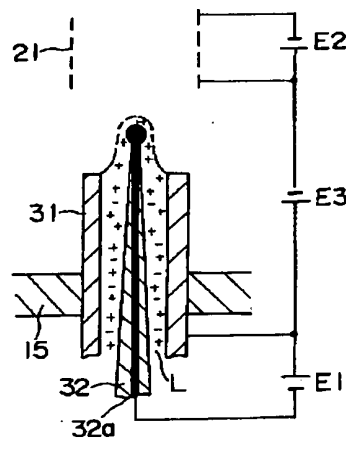
【図8】



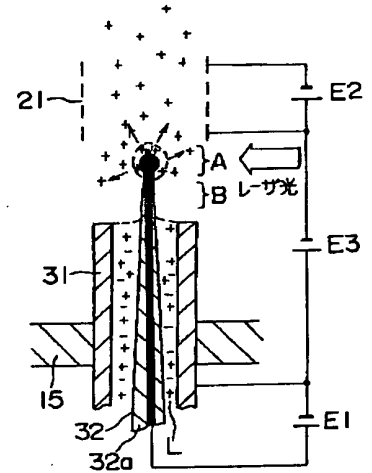
【図11】



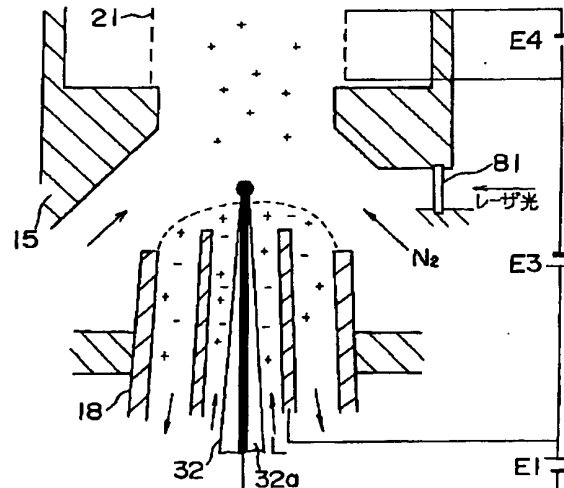
【図14】



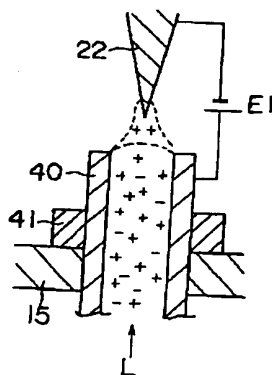
【図15】



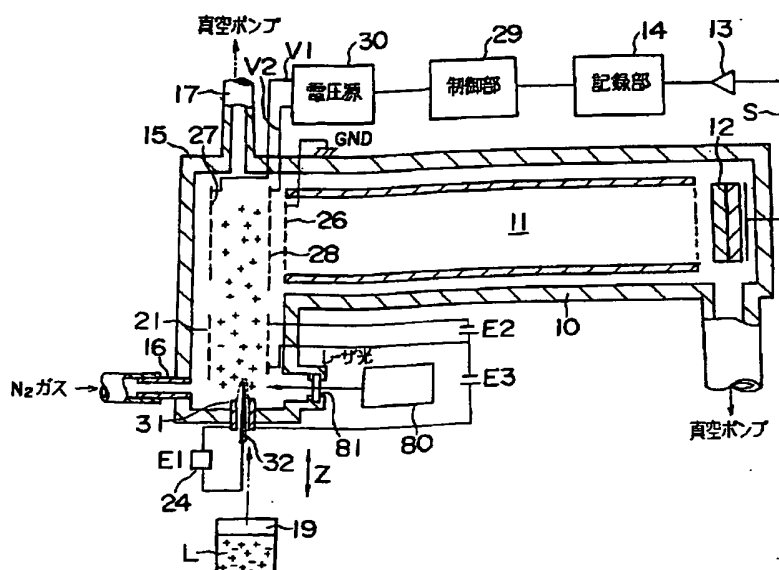
【図16】



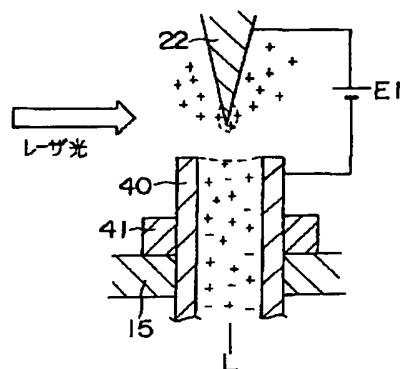
【図18】



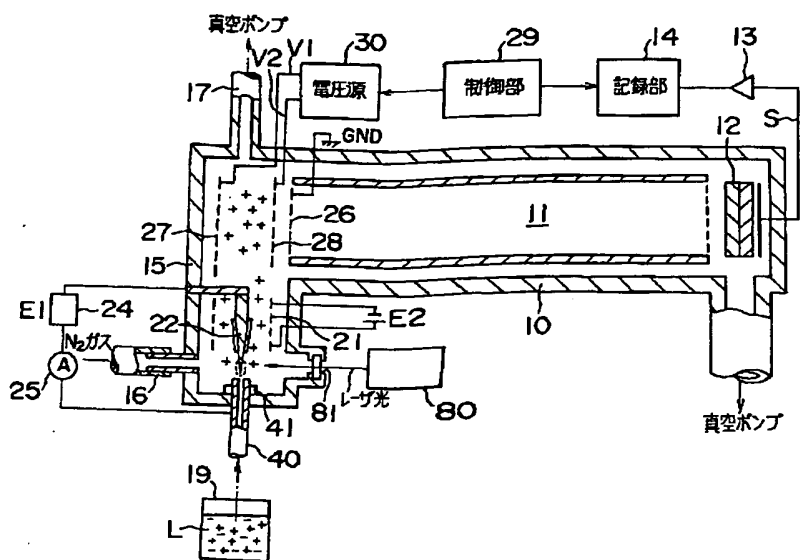
【図13】



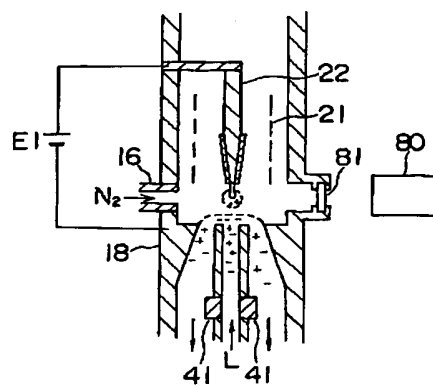
【図19】



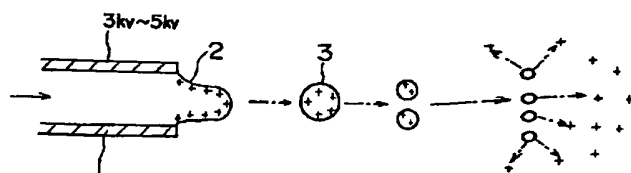
【図17】



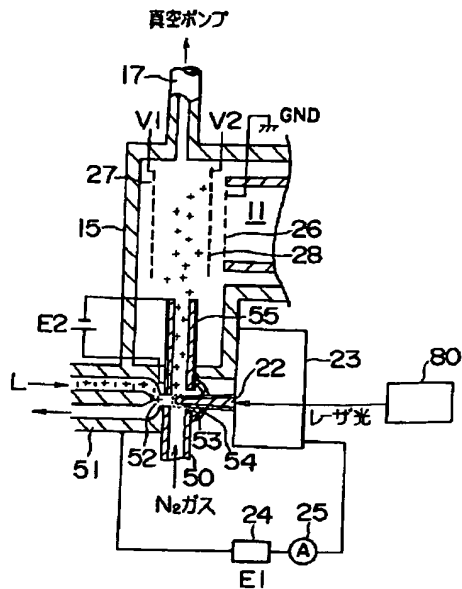
【図20】



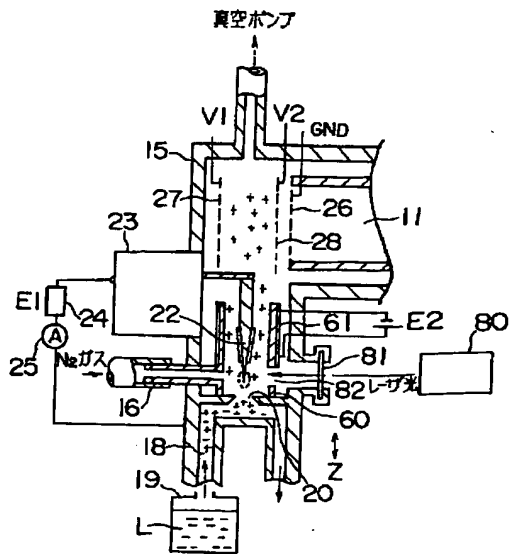
【図30】



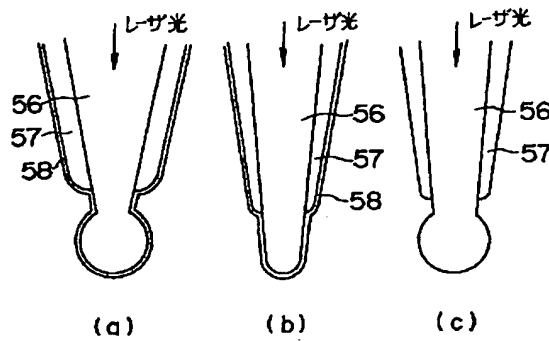
【図 2 1】



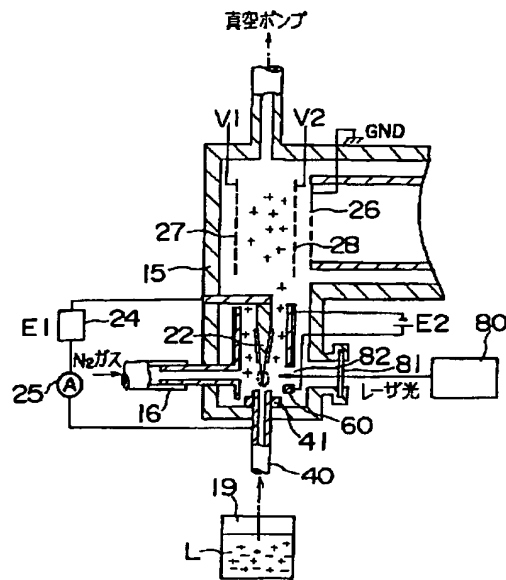
【図 2 3】



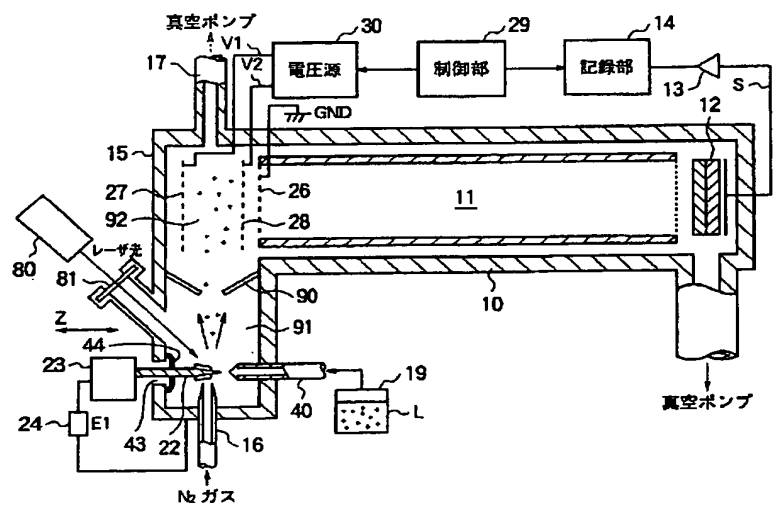
【図 2 2】



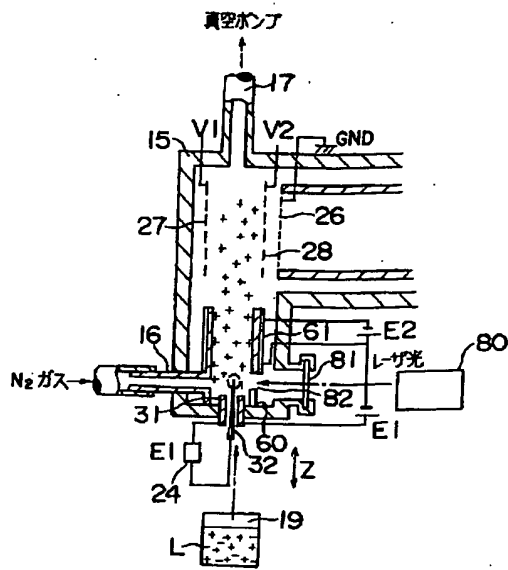
【図 2 4】



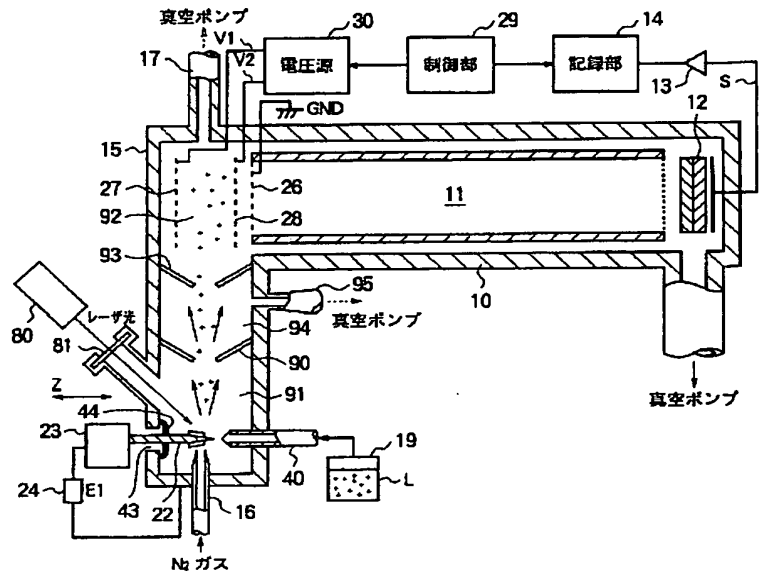
【図 2 6】



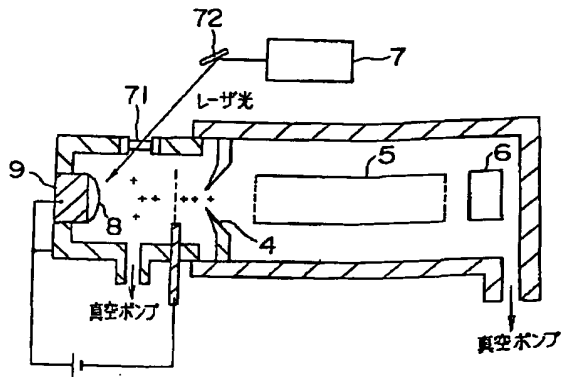
【図25】



【図27】



【図28】



【図29】

